

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03011099 A

(43) Date of publication of application: 18.01.91

(51) Int. Cl.

C07K 15/20

A61K 7/00

A61K 7/06

(21) Application number: 01143322

(22) Date of filing: 08.08.89

(71) Applicant: SEIWA KASEI:KK

(72) Inventor: YOSHIOKA KAZUNARI  
KAMIMURA YOICHI(54) HYDROLYZED KERATIN, ITS PRODUCTION AND  
COSMETIC BASE CONSISTING OF  
HYDROLYZED KERATIN

## (57) Abstract:

NEW MATERIAL: The hydrolyzed keratin having an average molecular weight of 200-3,000, containing cysteine in an amount accounting for 5-18mol% of the total amino acids and produced by the electrolytic reduction of a hydrolyzed keratin having an average molecular weight of 300-5,000 and containing cysteine in an amount accounting for 5-18mol% of the total amino acids.

USE: A base for cosmetics.

PREPARATION: A hydrolyzed keratin having an average

molecular weight of 270 and containing cysteine in an amount accounting for 8.4mol% of the total amino acids can be produced e.g. by adding 35% hydrochloric acid to crushed wool, hydrolyzing the wool at 80°C for 18hr under stirring, filtering the reaction mixture, neutralizing the filtrate by the treatment with a weakly basic anion exchange resin to obtain a hydrolyzed keratin having an average molecular weight of 400 and containing cysteine in an amount accounting for 8.7mol% of the total amino acids, passing the hydrolyzed keratin through an electrolytic reduction apparatus and carrying out the electrolytic reduction for 10hr with an electrical current of 2A.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-11099

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)1月18日

C 07 K 15/20

A 61 K 7/00

7/06

J

K

8619-4H

8413-4C

8413-4C

8314-4C

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑥ 発明の名称 ケラチン加水分解物、その製造方法および上記ケラチン加水分解物  
からなる化粧品基剤

⑦ 特 願 平1-143322

⑧ 出 願 平1(1989)6月6日

⑨ 発 明 者 吉 岡 一 成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成  
内

⑩ 発 明 者 上 村 洋 一 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成  
内

⑪ 出 願 人 株式会社成和化成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号

⑫ 代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ケラチン加水分解物、その製造方法および上記  
ケラチン加水分解物からなる化粧品基剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) 平均分子量 300~5,000 で、シスチン量が  
全アミノ酸中5~18モル%のケラチン加水分解  
物を、電解還元することによって得られた平均  
分子量 200~3,000 で、システイン量が全アミ  
ノ酸中5~18モル%のケラチン加水分解物。

(2) 平均分子量 300~5,000 で、シスチン量が  
全アミノ酸中5~18モル%のケラチン加水分解  
物を、電解還元によって還元し、平均分子量 2  
00~3,000 で、システイン量が全アミノ酸中5  
~18モル%のケラチン加水分解物を得ることを  
特徴とするケラチン加水分解物の製造方法。

(3) 請求項1記載のケラチン加水分解物からな  
る化粧品基剤。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は分子中にメルカプト基を有するケラチ  
ン加水分解物、その製造方法および上記ケラチ  
ン加水分解物からなる化粧品基剤に関する。

(従来の技術)

ケラチンに含まれるシスチンのジスルフィド結  
合(S-S結合)をメルカプタン類や硫化合物などの  
還元剤により還元して、ジスルフィド結合を開裂  
し、メルカプト基(-SH基)を生成させて、シ  
スチンをシステインに変換し、ついでタンパク加  
水分解酵素により、メルカプト基を保持しつつケ  
ラチンを加水分解して、分子中にメルカプト基を  
有する水溶性のケラチン加水分解物を製造する方  
法は、既に特公昭55-38358号公報において明らか  
にされている。

しかしながら、ケラチンを還元剤により還元し  
ただけでは、かなりの不溶成分が残り、水に可溶  
なケラチン還元物の収量が少なく、また、還元剤  
を除去した後、加水分解などの処理工程が加わる  
と、メルカプト基の空気酸化が部分的に生じて、  
ジスルフィド結合を再生し、ケラチン加水分解物

中のメルカプト基が減少して、化粧品基剤としての有用性を欠くことになる。

しかも、ケラチンを還元するには、ケラチンのジスルフィド結合に対して、化学当量で数10~100倍の大過剰の還元剤を必要とし、また尿素や塩酸グアニジンなどのタンパク変性剤を必要とする。

さらに、この大量の悪臭を有する還元剤や高COD、BODのタンパク変性剤を含む廃液の処理も、実用上大きな問題となった。

また、還元を使用したメルカプトン類や硫化物などの還元剤の臭がケラチン加水分解物に残り、化粧品基剤としての有用性が低下するという問題もあった。

(発明が解決しようとする課題)

上記のように、分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物を製造する場合には、その還元工程におけるケラチン還元物の収率が低く、その結果、ケラチン加水分解物の収率が低くなり、しかも大量の還元剤やタンパク変性剤を必要とし、その廃液処理にも問題を有し、さらに還元を使用

した還元剤の臭がケラチン加水分解物に残り、化粧品基剤としての有用性を低下させるという問題があった。

したがって、本発明は、上記の分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物の製造方法において、その還元工程で生じる諸問題を解決し、高収率でケラチン加水分解物を得ることができ、しかもケラチン加水分解物に還元剤の悪臭がなく、化粧品基剤として有用性の高いケラチン加水分解物を製造する方法、それによって得られる還元剤の悪臭がないケラチン加水分解物および上記ケラチン加水分解物からなる化粧品基剤を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、平均分子量 300~5,000 で、シスチン量が全アミノ酸中5~18モル%のケラチン加水分解物を、電解還元により還元することによって平均分子量 200~3,000 で、シスチン量が全アミノ酸中5~18モル%のケラチン加水分解物を得ることにより、上記目的を達成したものである。

すなわち、本発明によれば、シスチンのジスルフィド結合を開裂し、メルカプト基を生成させるための還元にあたって、メルカプトン類や硫化物などの還元剤を使用しないので、得られるケラチン加水分解物に還元剤の悪臭が残存することがない。したがって、得られるケラチン加水分解物は、たとえば種々の化粧品に応用することができ、化粧品基剤として優れたものとなる。

また、還元を電解還元により行うので、ケラチン加水分解物のシスチンのジスルフィド結合をほぼ完全に還元することができ、還元剤を用いる場合に比べて、還元物の収率が高い。

もとより、還元剤を使用しないので、還元剤の無駄が生じず、また、尿素などのタンパク変性剤を必要とせず、還元剤やタンパク変性剤を含む廃液の処理問題も生じない。

本発明においては、出発物質として、平均分子量 300~5,000 で、シスチン量が全アミノ酸中5~18モル%のケラチン加水分解物を用いるが、このケラチン加水分解物は、羊毛などの獣毛、毛髪、

羽毛、蹄、爪、角などのケラチンを、酸、酵素、あるいは両者の併用により、加水分解することによって得られる。また、酸として2種以上の酸を用いて加水分解を行ってもよい。

本発明において、出発物質として、このような平均分子量 300~5,000 で、シスチン量が全アミノ酸中5~18モル%のケラチン加水分解物を用いるのは、次の理由によるものである。

すなわち、出発物質のケラチン加水分解物の平均分子量が300未満では、ケラチンの加水分解によって生成する種々のアミノ酸が遊離状態で存在する量が多くなり、たとえばシスチンは遊離状態では水溶性が低く、沈殿してしまい、ケラチン加水分解物全体中で占めるシスチン量が少なくなる。そのため、電解還元を行う意味も薄れるし、また還元されたケラチン加水分解物としての特有の効果も期待できない。一方、出発物質のケラチン加水分解物の平均分子量が5,000を超えると、ケラチン加水分解物の一部の成分は水不溶性になり、電解還元によっては、容易に還元されなくなる。

また、出発物質のケラチン加水分解物のシステイン量が全アミノ酸中5モル%未満では、システイン量が少なすぎて、電解還元を行う意味が薄れるし、また還元されたケラチン加水分解物としての特有の効果を十分に期待することができない。一方、出発物質のケラチン加水分解物のシステイン量が全アミノ酸中18モル%を超えると、システインによるジスルフィド結合が多くなりすぎるために、ケラチン加水分解物の水溶性が著しく低下し、電解還元によって還元することが実質的に不可能になるからである。

上記ケラチン加水分解物を得るための酸加水分解では、酸として、たとえば塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、臭化水素酸などの無機酸、酢酸、メルカプト酢酸、ギ(ヒ)酸などの有機酸が用いられる。これらは一般に5~85% (単に%のみで表示する場合は、重量%であり、以下においても同様である) の濃度で使用され、加水分解はpH4以下で、反応温度は10~100℃の範囲で行うのが望ましく、反応時間は通常2~100時間である。

加水分解物の溶液を導入し、陽極槽には電解質(たとえば硫酸(濃度3%))を導入し、両者の間をイオン交換膜などで隔離して、電解還元が行われる。電解還元時の条件は、装置の規模、特に陰極の実質表面積や流速、装置の規模と液量の関係、さらには還元によって陰極から発生する水素ガスの泡による効率の低下などによっても異なるが、通常、0.5~30Aの電流値で、8~100時間程度の条件下で電解還元が行われる。

本発明においては、最終物質として平均分子量200~3,000で、システイン量が全アミノ酸5~18モル%のケラチン加水分解物を得ることを目的とするが、これは次の理由によるものである。

すなわち、最終物質のケラチン加水分解物の平均分子量が200未満では、ケラチン加水分解物中のシステイン量が少なくなり、還元されたケラチン加水分解物としての特有の効果を期待できない。一方、最終物質のケラチン加水分解物の平均分子量が3,000を超えると、一部の成分は、水不溶性になり、取扱いが困難になるとともに、毛髪への

酵素加水分解による場合、酵素としては、たとえばペプチン、プロクターゼA、プロクターゼBなどの酸性タンパク加水分解酵素、パバイン、プロメライン、サーモライシン、トリプシン、プロナーゼ、キモトリプリンなどの中性タンパク加水分解酵素、スブチリシン、ステフィロコカスプロテアーゼなどの固産性中性タンパク加水分解酵素などが使用される。

加水分解時のpHは、ペプチンなどの酸性タンパク加水分解酵素を用いる場合はpH1~4の範囲、パバインなどの中性タンパク加水分解酵素を用いる場合はpH4~10の範囲に調整するのが望ましい。反応温度は30~60℃の範囲が望ましく、反応時間は通常3~48時間である。

電解還元は、たとえば湯浅アイオニクス機のMARK-1L2室流動型電解装置などの電解還元装置を用いて行われる。

電解還元においては、還元は陰極で生じ、酸化は陽極で生じる。したがって、本発明のように還元を目的とするときには、陰極槽に前記ケラチン

吸着性や浸透性が低下する。

また、最終物質のケラチン加水分解物のシステイン量が全アミノ酸中5モル%未満では、システイン量が少なすぎて、還元されたケラチン加水分解物としての特有の効果を期待できない。一方、最終物質のケラチン加水分解物のシステイン量が全アミノ酸中18モル%を超えると、水溶性が著しく低下して、取扱いが困難になるからである。

上記のような平均分子量200~3,000で、システイン量が全アミノ酸中5~18モル%のケラチン加水分解物は、分子中にメルカプト基を有するので、このケラチン加水分解物を希薄水溶液の状態で毛髪上に塗布または吹きつけ、該毛髪をロッドに巻きつけて水分を乾燥させると、該加水分解物中のメルカプト基が空気中の酸素あるいは酸化剤によって酸化され、層状に接しているケラチン加水分解物の他の分子のメルカプト基と架橋してシステイン結合を形成し、毛髪をカールしたままの状態でそのうえに被膜を形成する。そして、この被膜は、ケラチン加水分解物の分子量が高い場合、

水不溶性となる。

しかも上記のケラチン加水分解物は、その分子中にアミノ基およびカルボキシル基を有するので、それらがそれぞれ毛髪を構成するケラチン中のカルボキシル基およびアミノ基と結合して塩橋するため、毛髪との結合が強固になり、水洗しても水不溶性であることと相まって容易には離脱しない。

このようにして、本発明によって得られるケラチン加水分解物は、毛髪に損傷を与えることなく、好適なウェーブ効果ないしはセット効果を付与し、しかもその効果を長期間持続する。したがって、このケラチン加水分解物を水その他の溶剤に溶解して、パーマメントウェーブ用剤またはセット剤として用いることができるし、また、このケラチン加水分解物を在来のパーマメントウェーブ用剤やセット剤に配合して、その効果を高めることができる。

また本発明のケラチン加水分解物は毛髪に類似した化学構造を有するので、これを毛髪に使用した際に従来の出脂系セット剤のような異和感を感

じさせないし、また通気性を有して毛髪をむれさせることがない。

そして、本発明のケラチン加水分解物は、天然のタンパク質であるケラチンから誘導されるものであるから毛髪や皮膚に対する安全性が高く、また、メルカプト基に基づく還元性により、たとえばチオグリコール酸などのように刺激性や悪臭を有する物質が配合されている化粧品に配合すると、それらの刺激性や悪臭を低減する効果がある。

もとより、通常のペプチド（タンパク質加水分解物）と同様に毛髪のコンドিশョニング効果や毛髪の保護・強化作用を有していて、毛髪に吸着して、毛髪に艶、柔軟性、潤いを付与し、毛髪の損傷を防止し、かつ損傷した毛髪を回復させる作用を有している。

また、皮膚に対しても親和性を有していて、皮膚に潤いと艶を付与し、かつ皮膚をなめらかにする。

本発明の分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物は、上記のような特性を利用して、

化粧品添剤として、コールドまたは加温式パーマメントウェーブ用第1剤、ストレートパーマ液、セッローション、ヘアコンディショナー、セットまたはコンディショニングを目的とするムース剤、シェイビングフォーム、シェイビングローション、プレシェイビングローション、脱毛・除毛剤、脱毛、除毛を目的とするムース剤、シャンプー、リンス、ヘアローション、ヘアクリーム、美白化粧品、スキンローション、スキンクリーム、洗顔剤、フェイスローション、フェイスクリーム、角質除去剤などに応用される。

また、本発明のケラチン加水分解物は、前記のような酸化による被膜形成能を利用して、たとえば医薬品、生体物質、着色剤などのマイクロカプセル用の壁材や、繊維製品の固定化剤などとして使用することができる。

そして、本発明のケラチン加水分解物を用い、化粧品を調製するにあたって併用できる成分としては、例えばラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸エタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウ

ム、ラウリル硫酸トリエタノールアミンなどのアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレン（2EO）ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレン（3EO）アルキル（炭素数11～15のいずれかまたは2種以上の混合物）エーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミンなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン（3EO）トリデシルエーテル酢酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ラウロイルサルコシントリエタノールアミン、ラウロイルメチル-β-アラニンナトリウム、ラウロイル-L-グルタミン酸ナトリウム、ラウロイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ラウロイルメチルタウリンナトリ

ウムなどのN-アシルアミノ酸塩、エーテル硫酸アルカンスルホン酸ナトリウム、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム、ウンデシレノイルアミドエチルスルホコハク酸二ナトリウム、オクチルフェノキシジエチルエチルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸アミドスルホコハク酸二ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル（炭素数12~15）エーテルリン酸（8~10EO）、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンセチルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、ラウリルスルホ酢酸ナトリウム、テトラデセスルホン酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、塩化ジステアрилジメチルアンモニウム、塩化ジポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウム、塩化ステアрилジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化トリ（ポリオキシエチレン）ステアрилアンモニウム、塩化ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム、塩化ミリスチルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウムなどのカチオン性界面活性剤、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ウンデシルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナトリウム、ウンデシル-N-ヒドロキシエチル-N-カルボキシメチルイミダゾリニウムベタイン、ステアрилジヒドロキシエチルベタイン、ステアрилジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油アルキルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油アルキルN-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナトリウム、ヤシ油アルキルN-カルボキシエトキシエチル-N-カルボキシエチルイミダゾリニウムジナトリウムヒドロキシド、ヤシ油アルキルN-カルボキシメトキシエチル-N-カルボキシメチルイミダゾリ

ニウムジナトリウムラウリル硫酸、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-アルギニンエチル・DL-ピロリドンカルボン酸塩などの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル（炭素数12~14）エーテル（7EO）、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオレイン酸グリセリル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンセチルステアリルジエーテル、ポリオキシエチレンソルビトール・ラノリン（40EO）、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシプロピレンステアリルエーテルなどのノニオン性界面活性剤、カチオン化セルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、ポリ（塩化ジステアリルジメチルアンモニウム）、ジエチル硫酸ピ

ニルピロリドン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミンなどのカチオン性ポリマー、両性ポリマー、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体などのアニオン性ポリマー、イソステアリン酸ジエタノールアミド、ウンデシル酸モノエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、牛脂肪酸モノエタノールアミド、硬化牛脂肪酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸エタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、ラウリン酸エタノールアミドまたはジエタノールアミド、ラノリン脂肪酸ジエタノールアミドなどの増粘剤、動植物抽出物、ポリサッカライドまたはその誘導体、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールなどの潤滑剤、エ

ニルピロリドン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミンなどのカチオン性ポリマー、両性ポリマー、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル系共重合体などのアニオン性ポリマー、イソステアリン酸ジエタノールアミド、ウンデシル酸モノエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、牛脂肪酸モノエタノールアミド、硬化牛脂肪酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸エタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、ラウリン酸エタノールアミドまたはジエタノールアミド、ラノリン脂肪酸ジエタノールアミドなどの増粘剤、動植物抽出物、ポリサッカライドまたはその誘導体、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールなどの潤滑剤、エ

タノール、メタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール類、  
 L-アスパラギン酸、L-アスパラギン酸ナトリウム、D-アラニン、L-アルギニン、グリシン、  
 L-グルタミン酸、L-システイン、L-セレオニンなどのアミノ酸などをあげられる。

また、本発明のケラチン加水分解物は、それ以外のペプチド、さらにはペプチドの誘導体（たとえば、ペプチドのアシル化物またはその塩、ペプチドの第4級アンモニウム誘導体、ペプチドのエステルなど）とも併用できる。また、上記以外にも、それぞれの化粧品に通常配合される成分とも併用できる。

#### 〔実施例〕

つぎに本発明の実施例をあげるが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

三ツ口フラスコ中で羊毛 500 g に 35% 塩酸 450 g を加え、80℃で18時間攪拌下に加水分解を行った。加水分解後、反応混合物を濾過し、濾液を弱

上記のようにして電解還元されたケラチン加水分解物の分子量をゲル濾過法により測定したところ、平均分子量 270 であった。また、得られたケラチン加水分解物のシステイン量を測定したところ、システイン量は全アミノ酸中 8.4 モル%であった。なお、システイン量の測定は、ケラチン加水分解物のメルカプト基をヨード酢酸により S-カルボキシメチル化したのち、6 N 塩酸で完全加水分解し、アミノ酸自動分析計（前出）で上記加水分解物中の S-カルボキシメチルシステイン量を測定することにより行った。

電解還元前のケラチン加水分解物に対する電解還元後のケラチン加水分解物の収率は 98% であった。

#### 実施例 2

粉碎した羊毛 500 g に 30% 塩酸 750 g を加え、20℃で72時間攪拌して加水分解を行った。加水分解後、反応液を冷却攪拌しながらアンモニアガスを反応液に通じて pH 7 に中和した。つぎに、反応液を濾過したのち、電気透析によって脱塩し、

塩基性アニオン交換樹脂ダイヤイオン WA 20（商品名、三菱化成製）1,400 ml により中和したのち、濃縮し、濾過してイオン交換樹脂を除去し、濃度 40% のケラチン加水分解物の水溶液を得た。

このようにして得られたケラチン加水分解物の分子量をゲル濾過法により測定したところ、平均分子量 400 であった。また、得られたケラチン加水分解物中のシステイン量をアミノ酸自動分析計（日本電子 JLC-300 型）によって測定したところ、システイン量は全アミノ酸中 8.7 モル%であった。

つぎに、この濃度 40% のケラチン加水分解物を電解還元装置に通液して、電流 2 A で 10 時間電解還元を行った。

使用された電解還元装置は、次のとおりである。

装置名：湯浅アイオニクス製、MARK-

IL2 室流動型電解装置

電 極：陽極-Ti-Pt ほか、

陰極-Pb ほか

電極面積：各 1.8 dm<sup>2</sup>

濃縮して濃度 30% のケラチン加水分解液の水溶液を得た。

使用された電気透析装置は下記のとおりである。

型式：DO-Cb（帝人エンジニアリング製）

膜名称：セレミオン CMV および AMV（旭硝子製、商品名）

膜寸法：18cm × 12cm

組込膜数：10 対

電圧：30 V

陽極液：硫酸ナトリウム水溶液（無水硫酸ナトリウムとして約 5%）

陰極液：硫酸ナトリウム水溶液（無水硫酸ナトリウムとして約 5%）

このようにして得られたケラチン加水分解物の分子量をゲル濾過法により測定したところ、平均分子量 3,800 であった。また、得られたケラチン加水分解物中のシステイン量を実施例 1 と同様のアミノ酸自動分析計で測定したところ、システイン量は全アミノ酸中 12.2 モル%であった。

つぎに、この濃度 30% のケラチン加水分解物の



水溶液を実施例1と同様の電解還元装置に通液し、電流2Aで14時間電解還元を行った。

電解還元されたケラチン加水分解物の分子量をゲル濾過法により測定したところ、平均分子量は2,900であった。また、得られたケラチン加水分解物のシステイン量を実施例1と同様の方法で測定したところ、システイン量は全アミノ酸中10.2モル%であった。

電解還元前のケラチン加水分解物に対する電解還元後のケラチン加水分解物の収率は97%であった。

#### 実施例3

粉碎した羊毛500gに32%塩酸800gを加え、25℃で72時間攪拌して加水分解を行った。加水分解後、反応液に20%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH5にした。この反応液にタンパク加水分解酵素パバインを0.5g加え、42℃で攪拌しながら24時間加水分解を行った。加水分解途中、20%水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応液のpHを5に保った。パバインによる加水分解後、反応液

モル%であった。

電解還元前のケラチン加水分解物に対する電解還元後のケラチン加水分解物の収率は97%であった。

#### 比較例1

1Lのビーカーに尿素360g、トリスー(ヒドロキシメチル)ーアミノメタン24gおよびBDTA1gを入れ、蒸留水を加えて全容を約800mLとし、攪拌して加えた試薬をほとんど溶解させたのち、2-メルカプトエタノール20gを加えた。つぎに20%水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶液をpH10に調整し、蒸留水を追加してこの溶液の全容を1Lとした。

この溶液に脱脂された羊毛20gを加え、攪拌して発生する泡を除去したのち、容器に上蓋をし、ときどき攪拌しながら室温で3日間放置した。

つぎに得られた反応混合物を減圧濾過して、未反応の羊毛を除去した。

得られた濾液約820mLを限外濾過器(アミコン社製、402型セル、ダイアフローメンブランU

を75℃で1時間加熱してパバインを失活させた。

反応液に20%水酸化ナトリウム溶液を加えてpH6にしたのち、濾過し、濾液を実施例2と同様の電気透析装置により電気透析して脱塩し、濃度調整を行い、濃度25%のケラチン加水分解物の水溶液を得た。

このようにして得られたケラチン加水分解物の分子量をゲル濾過法により測定したところ、平均分子量1,200であった。また、得られたケラチン加水分解物中のシステイン量を実施例1と同様のアミノ酸自動分析計で測定したところ、システイン量は全アミノ酸中7.2モル%であった。

つぎに、この濃度25%のケラチン加水分解物の水溶液を実施例1と同様の電解還元装置に通液し、電流2Aで10時間電解還元を行った。

電解還元されたケラチン加水分解物の分子量をゲル濾過法により測定したところ、平均分子量は800であった。また、得られたケラチン加水分解物のシステイン量を実施例1と同様の方法で測定したところ、システイン量は全アミノ酸中5.8モ

M10(分画分子量10,000)を使用して限外濾過することによって、反応生成物の濃度を高くするとともに、尿素と還元剤などを含む母液を濾去した。400mLにまで濃縮し、得られた濃縮液をセロファン透析チューブに詰め、0.1Nギ酸5Lで8時間透析し、さらに0.1Nギ酸5Lで8時間ずつ透析を2回繰り返す、ついで蒸留水3Lで3時間透析した。

透析後の濃縮液を500mLのビーカーに移し、これにペプシン50mgを0.1N酢酸5mLに溶解させた溶液を加えた。湯浴で反応溶液を37℃に保ちながら、電磁式攪拌器によって反応溶液を充分に攪拌しつつ、20時間かけてケラチンを加水分解した。

反応終了後、20%水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応液をpH7にし、これを湯浴で70℃に保ち30分間放置してペプシンを不活性化させた。

冷却後、得られた反応液を減圧濾過し、濾液を500mLの共栓付ナス型コルベンに移し、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮し乾燥残分が

20%のケラチン加水分解物を得た。収率は48%であった。

得られたケラチン加水分解物の分子量をゲル濾過法により測定したところ、平均分子量は1,600であった。また、得られたケラチン加水分解物のシステイン量を実施例1と同様の方法で測定したところ、システイン量は全アミノ酸中7.5モル%であった。

#### 比較例2

羊毛35gを0.5モル/l 塩化ナトリウム1l (0.1% EDTAを含む) に加え、発生する泡を除いたのち、ときどき攪拌しながら24時間放置した。

つぎに得られた反応混合物を減圧濾過して未反応物を除去し、得られた濾液を比較例1と同様に限外濾過して反応液が1/3容になるまで濃縮した。

得られた濃縮液をセロファン透析チューブに詰め、蒸留水3lで6時間ずつ透析を3回繰り返した。

透析後の濃縮液をビーカーに移し、pHメーターを用い酢酸を加えてpH5に調整した。これに

ブロメライン (50万単位/g) 500mgを加え、湯浴で反応液を40℃に保ちながら攪拌して24時間加水分解した。反応終了後、反応液を70℃に昇温し、30分間放置してブロメラインを不活性化させた。

得られた反応液を減圧濾過し、以後比較例1と同様にして、乾燥残分が20%のケラチン加水分解物を得た。収率は43%であった。

得られたケラチン加水分解物の分子量をゲル濾過法により測定したところ、平均分子量は820であった。また、得られたケラチン加水分解物のシステイン量を実施例1と同様の方法で測定したところ、システイン量は全アミノ酸中7.3モル%であった。

上記のようにして得られた実施例1～3および比較例1～2のケラチン加水分解物を濃度調整して、いずれも5%水溶液にし、10名の女性パネラーにより、臭の判定を行ったところ、比較例1のケラチン加水分解物にはメルカプタン臭が、比較例2のケラチン加水分解物には硫化水素臭がはっ

計 100.0%

きりと認められるが、実施例1～3のケラチン加水分解物には臭が認められないとのことであった。

つぎに、本発明のケラチン加水分解物の応用例について説明する。

#### 応用例1

本発明のケラチン加水分解物を配合した下記組成のパーマネントウェーブ用第1剤を調製し、これを本発明の実施品1とした。

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| 実施例1のケラチン加水分解物            | 2.5%      |
| (平均分子量 270、システイン量 8.4モル%) |           |
| チオグリコール酸アンモニウム            | 5.0%      |
| ポリオキシエチレン(10)ノニルフェニルエーテル  | 0.5%      |
| 塩化セチルトリメチルアンモニウム          | 0.2%      |
| モノエタノールアミン                | 0.8%      |
| アンモニア水 (25%)              | pH 9.2とする |
| EDTA                      | 0.1%      |
| 香料                        | 適量        |
| 精製水                       | 残部        |

また、上記実施品1のパーマネントウェーブ用第1剤から、実施例1のケラチン加水分解物を除き、そのぶん精製水を増量したパーマネントウェーブ用第1剤を調製し、これを比較品1とした。

つぎに、上記実施品1および比較品1のパーマネントウェーブ用第1剤を用い、パーマネントウェーブ用第2剤には6%臭素酸ナトリウム水溶液を用いて、下記に示す試験 (試験例1～4) により、パーマネントウェーブ用第1剤の評価をした。

#### (試験例1)

##### (1) 試料の調整

パーマネントウェーブや染毛などを行ったことのない女性の毛髪 (長さ約18cm) を10本ずつたばねて毛束とし、これらの毛束を事前にポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの2%水溶液で洗浄し、室温で自然乾燥して、試験用毛束とした。

##### (2) 試験操作

上記試験用毛束を直径1cmのプラスチック製ロ

ッドに巻き付け、この毛束に前記実施品1および比較品1のパーマメントウェーブ用第1剤をそれぞれ十分に塗付し、室温で15分間放置し、水洗した後、パーマメントウェーブ用第2剤を十分に塗付し、室温で10分間放置したのちロッドから毛束をはずし、水洗後自然乾燥した。この毛束をつり下げて、そのカールの直径を測定した。このカール処理した毛束をポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの2%水溶液で24時間おきに軽く手でのばしながら5回洗浄し、毎洗浄直後に自然乾燥し、カールの直径を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

| 試 料  | カールの直径 (mm) |          |          |          |          |          |
|------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|      | 洗浄<br>0回    | 洗浄<br>1回 | 洗浄<br>2回 | 洗浄<br>3回 | 洗浄<br>4回 | 洗浄<br>5回 |
| 実施品1 | 23.0        | 25.1     | 31.6     | 37.8     | 40.0     | 40.9     |
| 比較品1 | 23.3        | 25.6     | 32.4     | 40.2     | 42.6     | 43.7     |

L<sub>1</sub> = 一定時間つり下げた時のカール先端の長さ

第 2 表

| 試 料  | カールリテンション%経時変化 |       |        |
|------|----------------|-------|--------|
|      | 1日経過後          | 5日経過後 | 10日経過後 |
| 実施品1 | 86%            | 83%   | 77%    |
| 比較品1 | 88%            | 86%   | 81%    |

第2表に示すように、実施品1のパーマメントウェーブ用第1剤は、比較品1のパーマメントウェーブ用第1剤に比べて、カールリテンション%が大きく、この結果から、ウェーブの保持性が優れていることが明らかにされた。

## (試験例3)

前記実施品1および比較品1のパーマメントウェーブ用第1剤ならびに6%臭素酸ナトリウム水溶液からなるパーマメントウェーブ用第2剤により、通常の手法で毛髪にパーマメントウェーブをかけ、それぞれ10人の女性パネラーにより、パー

第1表に示すように、実施品1のパーマメントウェーブ用第1剤は、比較品1のパーマメントウェーブ用第1剤に比べて、カールの直径が小さく、毛髪に持続性のある強力なウェーブを付与することができた。

## (試験例2)

試験例1でカール処理した毛束を試料とし、カールの保持性を調べた。その結果を第2表に示す。

## 試験操作

試験例1でそれぞれカール処理した毛束を、水洗後直径20mmのローラーに巻き付けて固定し、自然乾燥後、ローラーからはずし、つり下げて室内に放置したときのカールリテンション%の経時変化を求めた。なお、カールリテンション%は次式で算出した。

$$\text{カールリテンション\%} = \frac{L - L_1}{L - L_0} \times 100$$

L = 毛束を充分のばした時の長さ (L = 18cm)

L<sub>0</sub> = 毛束を自然乾燥後ローラーからはずした時のカール先端の長さ

マメントウェーブ処理後の毛髪の状態(艶、柔軟性および潤い)ならびに不快臭の少なさ(パーマメントウェーブ処理の直後および洗髪1回後の毛髪の不快臭)について調べた。その結果は第3表に示すとおりである。なお、評価は5段階評価で行い、結果は10人の平均値で示した。毛髪の状態に関しては、点数が高いほど毛髪の状態が良好であることを示しており、不快臭の少なさに関しては、点数が高いほどチオグリコール酸アンモニウムに基づく不快臭が少ないことを示している。

第 3 表

|      | 毛髪の状態 |     |     | 不快臭の少なさ |        |
|------|-------|-----|-----|---------|--------|
|      | 艶     | 柔軟性 | 潤い  | 処理後     | 洗髪後の毛髪 |
| 実施品1 | 3.9   | 4.2 | 4.0 | 3.5     | 4.2    |
| 比較品1 | 3.2   | 3.4 | 3.1 | 2.7     | 3.2    |

第3表に示す結果から明らかなように、実施品1のパーマメントウェーブ用第1剤の場合は、比

較品1のパーマネントウェーブ用第1剤に比べて、不伏臭が少なく、またパーマネントウェーブ処理後の毛髪の状態も良好であった。

#### (試験例4)

試験例3においてパーマネントウェーブ処理を行った毛髪の一部を採取してアミノ酸分析を行い毛髪中のシステイン酸の定量をした。このシステイン酸の生成は毛髪の損傷と関連性を有しており、毛髪中のシステイン酸量が多いほど、パーマネントウェーブ処理による毛髪の損傷が大きいことを示している。システイン酸の測定結果(10人の平均値)を第4表に示す。

第 4 表

|      | 毛髪中のシステイン酸<br>( $\mu$ mol/g) |
|------|------------------------------|
| 実施例1 | 32                           |
| 比較例1 | 36                           |

第4表に示すように、実施品1のパーマネント

また、上記実施品2のセットローションから、実施例2のケラチン加水分解物を除き、そのぶん精製水を増量したセットローションを調製し、これを比較品2とした。

これら実施品2および比較品2のセットローションを10人の女性パネラーに、洗髪後、頭の中央から毛髪を左右に分けてカーラーに巻き付け、本人には知らせずに、実施品2および比較例2のセットローションをカーラーに巻き付けた毛髪上に塗付し、ドライヤーで15分間乾燥して、セット性、柔軟性、潤い、艶を比較した。その結果を第5表に示す。なお、第5表には、実施品2が良いと答えた人数、どちらが良いかわからないと答えた人数、比較品2が良いと答えた人数で示す。

ウェーブ用第1剤は、比較品1のパーマネントウェーブ用第2剤に比べて、パーマネントウェーブ処理後の毛髪中のシステイン酸量が少なく、パーマネントウェーブ処理による毛髪の損傷が少ないことが明らかにされた。

#### 応用例2

本発明のケラチン加水分解物を配合した下記組成のセットローションを調製し、これを本発明の実施品2とした。

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| 実施例2のケラチン加水分解物           | 4.0%     |
| (平均分子量 2,900、システイン量10.2) |          |
| カチオン化セルロース               | 0.3%     |
| ヤシ油アルキルアミドプロピルベタイン       | 0.5%     |
| エタノール                    | 12.0%    |
| EDTA                     | 0.1%     |
| 防腐剤                      | 適量       |
| 香料                       | 適量       |
| 精製水                      | 残部       |
|                          | 計 100.0% |

第 5 表

|      | 実施品2が<br>良いと答え<br>た人数 | わからない<br>と答えた人<br>数 | 比較品2が<br>良いと答え<br>た人数 |
|------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| セット性 | 7                     | 3                   | 0                     |
| 柔軟性  | 6                     | 3                   | 1                     |
| 潤い   | 6                     | 2                   | 2                     |
| 艶    | 5                     | 3                   | 2                     |

上記第5表に示すように、本発明のケラチン加水分解物を配合した実施品2のセットローションは、上記ケラチン加水分解物を配合していない比較品2のセットローションに比べて、毛髪のセット性、柔軟性、潤い、艶のいずれもが優れていた。特にセット性に関しては、明らかな優位性を示していた。

#### 応用例3

本発明のケラチン加水分解物を配合した下記組成のフェイスクリームを調製し、これを本発明の実施品3とした。

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| 実施例3のケラチン加水分解物            | 5.0%   |
| (平均分子量 800、システイン量 5.8モル%) |        |
| 乳化剤(アヤコールC-WAX            |        |
| (商品名)、鶴成化成製)              | 4.5%   |
| 乳化剤(アヤコールGTISS            |        |
| (商品名)、鶴成化成製)              | 6.0%   |
| オクチルイソバルミテート              | 6.0%   |
| イソプロピルイソステアレート            | 3.5%   |
| グリセリンモノステアレート             | 2.0%   |
| シリコンオイル(ポリジメチル            |        |
| シロキサン)                    | 0.2%   |
| メチルパラベン                   | 0.2%   |
| プロピルパラベン                  | 0.1%   |
| トリエタノールアミン                | 0.2%   |
| 1,3-ブチレングリコール             | 10.0%  |
| グリセリン                     | 4.1%   |
| EDTA                      | 0.1%   |
| 香料                        | 適量     |
| 精製水                       | 残量     |
| 計                         | 100.0% |

較品3のフェイスクリームに比べて、皮膚に潤いと艶を付与し、かつ皮膚をなめらかにする効果が優れていた。これは本発明のケラチン加水分解物が皮膚と親和性を有して、皮膚になじみやすく、他の配合成分と共に長時間皮膚上に残ることによるものと考えられる。

#### (発明の効果)

以上説明したように、本発明では、システインのジスルフィド結合を開裂し、メルカプト基を生成させるための還元にあたって、メルカプタン類や硫化物などの還元剤を使用しないで、電解還元により行うので、得られるケラチン加水分解物に還元剤の悪臭が残存することがない。

また、還元を電解還元により行うので、ケラチン加水分解物のシステインのジスルフィド結合をほぼ完全に還元することができるので、還元剤を用いる場合に比べて、還元物の収率が高い。

もとより、還元剤を使用しないので、還元剤の無駄が生じず、また、尿素などのタンパク変性剤を必要とせず、還元剤やタンパク変性剤を含む腐

また、上記実施品3のフェイスクリームから実施例3のケラチン加水分解物を除き、そのぶん精製水を増量したフェイスクリームを調製し、これを比較品3とした。

上記実施品3、比較品3のフェイスクリームを、10人の女性パネラーに、石鹸で洗顔、水洗後の顔に使用し、3時間後の皮膚の潤い、艶、なめらかさについて、どちらが良いかを評価させた。その結果を第6表に示す。

第 6 表

|       | 実施品3が<br>良いと答え<br>た人数 | わからない<br>と答えた人<br>数 | 比較品3が<br>良いと答え<br>た人数 |
|-------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| 潤い    | 7                     | 3                   | 0                     |
| 艶     | 5                     | 3                   | 2                     |
| なめらかさ | 7                     | 3                   | 0                     |

上記第6表に示すように、本発明のケラチン加水分解物を配合した実施品3のフェイスクリームは、上記ケラチン加水分解物を配合していない比

液の処理問題も生じない。

本発明によって得られるケラチン加水分解物は、分子中にメルカプト基を有するものであるが、前記のように還元剤に基づく悪臭を有しないので、種々の化粧品に応用することができる。

また、メルカプト基に基づく還元作用により、たとえばチオグリコールなどのように刺激性や悪臭を有する物質が配合されている化粧品に配合すると、それらの刺激性や悪臭を低減する効果がある。

さらに、メルカプト基が空気中の酸素や酸化剤によって酸化され、毛髪上で被膜を形成する作用があるので、それ自身でウェーブ効果ないしはセット効果を有し、また在来のパーマメントウェーブ用剤やセット剤に配合されたときは、その効果を高める作用がある。

また、天然のタンパク質であるケラチンから誘導されるものであるため、毛髪や皮膚に対して安全であり、その分子中に有するアミノ基やカルボキシル基の作用により、毛髪にコンディショニン

特開平3-11099 (12)

手続補正書 (自発)

平成2年2月16日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第143322号



2. 発明の名称

ケラチン加水分解物、その製造方法および上  
記ケラチン加水分解物からなる化粧品基剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号

名称 株式会社 成和化成

代表者 吉岡 正 人

4. 代理人 〒550 電話 06 (531) 8277

住所 大阪市西区北堀江一丁目1番23号

養田ビル四ツ橋館

氏名 弁理士 (7806) 三 輪 雄 雄



5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄



6. 補正の内容

グ効果と毛髪の保護・強化作用を有して、毛  
髪に吸着して、毛髪に艶、柔軟性、潤いを付与し、  
毛髪の損傷を防止し、かつ損傷した毛髪を回復さ  
せ、皮膚に対しても親和性を有して、皮膚に  
潤いと艶を付し、かつ皮膚をなめらかにする。

特許出願人 株式会社 成和化成

代理人 弁理士 三 輪 雄 雄



- (1) 明細書第7頁第2行の「前アミノ酸」を「全アミノ酸」と補正する。
- (2) 明細書第7頁第6～7行の「前アミノ酸」を「全アミノ酸」と補正する。
- (3) 明細書第33頁の「第2表」の全体を次のように補正する。

第 2 表

| 試 料  | カールリテンション%経時変化 |       |        |
|------|----------------|-------|--------|
|      | 1日経過後          | 5日経過後 | 10日経過後 |
| 実施品1 | 88%            | 86%   | 81%    |
| 比較品1 | 86%            | 83%   | 77%    |

- (4) 明細書第33頁下から第9～8行の「カールリテンション%が大きく」を「カールリテンション% (カールの保持率) が大きく」と補正する。
- (5) 明細書第35頁の第4表中の「実施例1」を「

実施品1」と補正する。

(6) 明細書第35頁の第4表中の「比較例1」を「比較品1」と補正する。

(7) 明細書第37頁第8行の「比較例2」を「比較品2」と補正する。

以 上